rogen

AUST -FACULTY OF PHARMACY

Explosion

تحليل آلي

د.شهامة عدي

1+2
محاضرة

HYDROGEN TEAM

WRITTEN BY: ماريا الشيخ
DESIGHNED BY: ماريا الشيخ

الجامعة العربية الخاصة للعلوم والتكنولوجيا
كلية الصيدلة

مقرر التحليل الآلي
السنة الثالثة

د. شهامة عدي
2023-2024

التحليل الآلي:

هو فرع من الكيمياء التحليلية الصيدلانية وهو تخصص علمي يستخدم ويطور كافة النظريات والتقنيات التي تساعد على تحديد المادة كيفياً وكمياً.

وللتحليل الآلي ميزات عديدة تجعله يتفوق على التحليل الكلاسيكي فالتحليل الآلي عادة أسرع من طرائق التحليل الكلاسيكي وتقنياته قابلة للأتمتة أي أن عملية التحليل برمتها يمكن جعلها قابلة للسيطرة الآلية، كما أنه يمكن باستخدام طرائق التحليل الآلي تحديد تراكيز متناهية في الصغر لا يمكن تحليلها بطرائق التحليل الكلاسيكية بحال من الأحوال

تعتمد طرائق التحليل الآلي في عملها على ظهور إشارة تحليلية (signal) لها علاقة مباشرة وغير مباشرة بنوع وتركيز المادة المراد تحليلها. وأغلب الإشارات التي يمكن تسجيلها تنتج عن انتقال أو تحرك الكترونات المادة المراد تحليلها. حيث أن معظم أجهزة التحليل الآلي تعتمد على استخدام الطيف الضوئي أو مرور تيار كهربائي.

وتقسم طرائق التحليل الآلي إلى:

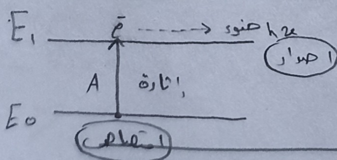
أولاً: التحليل الطيفي

تعتبر طرائق التحليل الطيفي من أقدم طرائق التحليل الآلي لأن الضوء من الظواهر الفيزيائية التي رافقت الإنسان منذ انطلاقته، والتي تتميز بسهولتها، سرعتها، دقتها، حساسيتها العالية.

تعتمد كافة طرائق التحليل الطيفي على ظاهرة التأثير المتبادل بين الضوء و المادة ممثلة بذراتها (طيوف ذرية) أو جزيئاتها (الطيوف الجزيئية) ويكون هذا التأثير المتبادل في معظم الأحيان فيزيائياً أي أن المادة تحافظ على كافة خصائصها عندما يزول هذا التأثير المطبق عليها ويكون لهذا التأثير نوعان:

A. أما امتصاص المادة للإشعاع الكهرطيسي فيكون لدينا مطيافية الامتصاص

B. أو اصدار المادة للإشعاع الكهرطيسي فيكون لدينا مطيافية الاصدار.



الأشعة الكهرومغناطيسية: Electromagnetic Radiation

الإشعاع الكهرومغناطيسي (الضوء) هو أحد أهم أشكال الطاقة الموجودة في هذا الكون، وتشكل الشمس مصدراً رئيسياً له بالإضافة إلى المصادر الصنعية الأخرى كمصابيح الإنارة واللهب الناتج عن احتراق الوقود.

تعريف: وهو عبارة عن أمواج عرضية تهتز بشكل عامودي على اتجاه انتشارها تنتشر في الخلاء أو الأوساط الشفافة دون أن تتغير سرعتها كثيراً بحيث أن سرعة الضوء 2.998×10^{10}cm/s

يتألف الإشعاع الكهرطيسي من حقلين أحدهما كهربائي والآخر مغناطيسي يقعان في مستويين متعامدين.

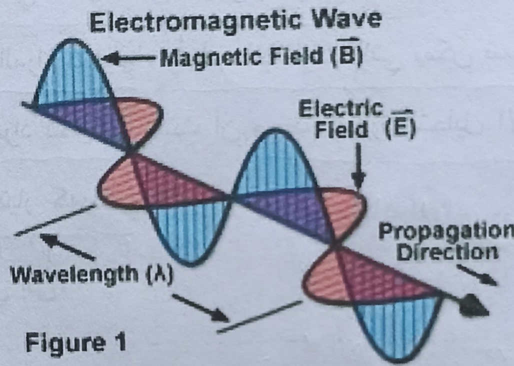


Figure 1

تعريف طول الموجة:

تتميز الأشعة بطول موجتها wavelength(λ) التي تمثل المسافة بين قمتين متتاليتين أو أي نقطتين متماثلتين متتاليتين على مسار الأشعة (دورة كاملة) ويقاس بالمتر m أو السنتيمتر Cm أو الانغستروم A° أو الميكروميتر µm أو النانوميتر nm تبعاً لمدى طولها

$$(\lambda)\ :\ nm = 10A^{\circ} = 10^{-3}\mu m = 10^{-7}\ cm = 10^{-9}m$$

تعريف التردد:

يمكن وصف الأشعة بترددها frequency (ν) الذي يمثل عدد الدورات الكاملة المارة بنقطة معينة في الثانية الواحدة (هرتز Hz) ويمكن توضيح العلاقة بين طاقة الأشعة E وطول موجتها بالعلاقة التالية :

$$E = h\nu \qquad (1)$$

h ثابت بلانك ويساوي 6.62×10^{-34} J.s وتقاس الطاقة عادة بواحدة الجول Joul كما أن :

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \qquad (2)$$

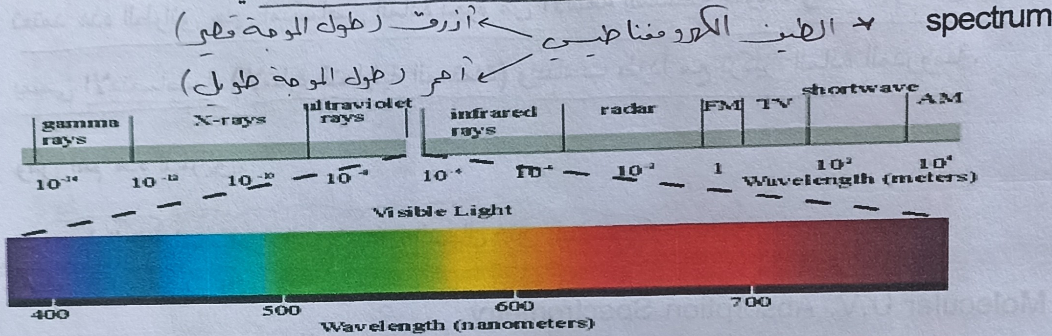
C: سرعة الضوء وتساوي $2.998\times10^{10}cm/s$.

بالتعويض نحصل على المعادلة:

$$E = h\upsilon = h\frac{c}{\lambda} \qquad (3)$$

ويتضح من هذه الصيغ أنه كلما قصر طول الموجة الأشعة كلما ازدادت طاقتها وزاد ترددها أن طول الموجة يتناسب عكساً مع الطاقة والتردد. بمعنى آخر كلما زادت λ (طول موجة الإشعاع الكهرطيسي) كلما قلت الطاقة التي تحملها وقلت حدة تأثيره على المادة سواء كانت ذرات أو جزيئات

لقد أُصطلح على تسمية الأنواع المختلفة من الأشعة بالطيف الكهرومغناطيسي electromagnetic spectrum



طبيعة التأثير المتبادل التي يحدثها الاشعاع في المادة (طبيعة الانتقال)	طول موجة الأشعة λ	المنطقة
انتقال داخل النواة	أقل من 0.01nm	أشعة غاما γ- Ray
انتقال الكترونات الطبقة الداخلية	0.01 - 10 nm	الأشعة السينية X-Ray
انتقال الكترونات التكافؤ	10 - 200 nm	الأشعة ما فوق البنفسجية البعيدة Far(UV)
انتقال الكترونات التكافؤ	200 - 380 nm	الأشعة ما فوق البنفسجية القريبة Near UV
انتقال الكترونات التكافؤ	380 - 780 nm	الأشعة المرئية VIS
انتقالات اهتزازية ودورانية للروابط في الجزيء	0.78 - 400 µm	الأشعة ما تحت الحمراء Infrared (IR)
انتقالات دورانية للروابط في الجزيء وتغير في اتجاه اللف الذاتي للالكترون	0.04 - 3cm	أشعة مايكروويف Microwave
انتقالات دورانية للروابط في الجزيء وتغير في اتجاه اللف الذاتي للنواة	أكبر من 3cm	أمواج الراديو Radio wave

❖ أشعة غاما: تملك طاقة عالية جداً وطول موجة قصير جداً أقل من 0.01nm تُحدث انتقالات داخل النواة وتستخدم لعلاج الأمراض السرطانية وفي التعقيم.

❖ الأشعة السينية X–RAY تملك طاقة عالية وطول موجة قصير 0.01 – 10 nm تحدث انتقالات الكترونات الطبقة الداخلية. سميت بأشعة رونتجن نسبة لمكتشفها تستخدم في التصوير الإشعاعي.

يقسم إلى التحليل الطيفي:

1. طرائق الامتصاص الطيفي:

تعتمد هذه الطرائق على امتصاص المادة لجزء من الأشعة المسلطة عليها. وهذا الجزء من الأشعة يسمى الامتصاصية (الإشارة التحليلية المعتمدة) وتتناسب طرداً مع تركيز المادة المدروسة.

ومن أهم هذه الطرائق:

1– مطيافية الامتصاص الجزيئي في المجال فوق البنفسجي

Molecular U.V. Absorption Spectrometry

يعتمد مبدأ هذه الطريقة على امتصاص جزيئات المادة في المحلول للأشعة فوق البنفسجية المسلطة عليها وتستخدم في التحليل الكمي للمواد المدروسة.

2. مطيافية الامتصاص الجزيئي في المجال المرئي

Molecular Visible Absorption Spectrometry

يتم في هذه الطريقة قياس امتصاصية جزيئات المواد الملونة في المحلول. تستخدم في التحليل الكمي للعناصر والمركبات التي توجد بكميات ضئيلة.

3. مطيافية الامتصاص الذري

Atomic Absorption Spectrometry

تعتمد هذه الطريقة على امتصاص ذرات المادة الموجودة في الحالة الغازية للأشعة المرئية أو فوق البنفسجية حيث يحصل نتيجة لهذا الامتصاص انتقال لالكترونات التكافؤ بين مستويات الطاقة الالكترونية لذرات المادة المدروسة. تستخدم بشكل رئيسي في التحليل الكمي للعناصر المعدنية.

Scanned with ACE Scanner

4. طيف الأشعة تحت الحمراء

Infra-red spectrometry

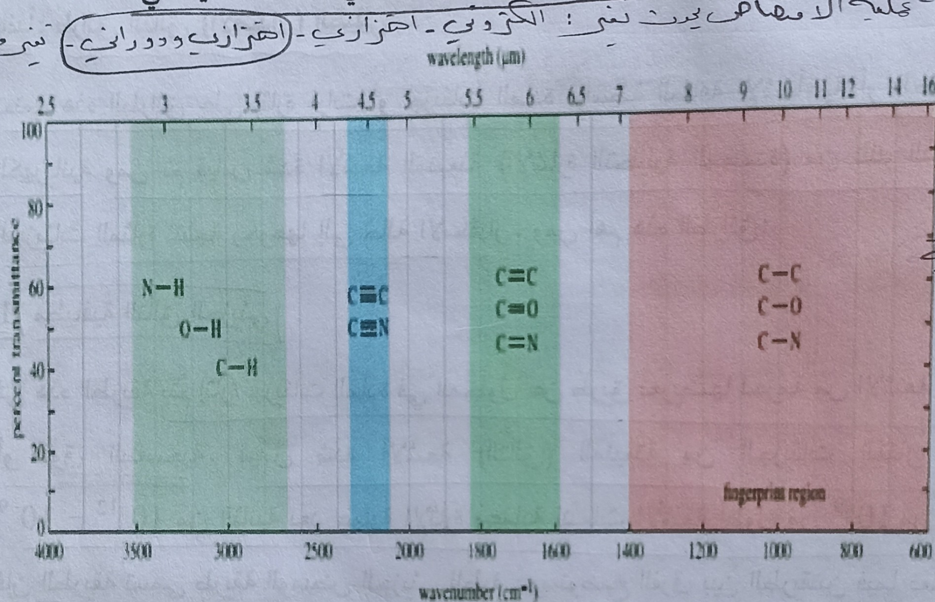
* الإشارة التحليلية هي:

يعتمد مبدأ هذه الطريقة على امتصاص جزيئات المادة للأشعة تحت الحمراء حيث ينتج عن هذا تغيرات اهتزازية ودورانية فقط للجزيء الماص وذلك لأن طاقة الأشعة تحت الحمراء غير كافية لإحداث انتقالات الكترونية وتستخدم في التحليل الكيفي والتركيبي للمركبات العضوية. ولهذه الطريقة أهمية خاصة من أجل تعيين هوية العديد من المواد في المجال الصيدلاني.

علل: أشعة IR تحدث تغيرات اهتزازية ودورانية ولا تحدث تغير الكتروني

* نتيجة عملية الامتصاص يحدث تغير: الكتروني - اهتزازي - اهتزازي ودوراني - تغير في اتجاه اللف الذاتي

تعليل آخر: * علل أشعة IR غير قادرة على إحداث انتقال الكتروني؟ لأن طاقتها قليلة غير كافية لجعل الالكترون ينتقل من سوية أدنى إلى سوية أعلى.



Some Characteristic Infrared Absorption Peaks

	Functional Group	Absorption Peaks: Wavenumber, cm^{-1}	Absorption Peaks: Wavelength, μm
O—H	Aliphatic and aromatic	3600–3000	2.8–3.3
NH_2	Also secondary and tertiary	3600–3100	2.8–3.2
C—H	Aromatic	3150–3000	3.2–3.3
C—H	Aliphatic	3000–2850	3.3–3.5
C≡N	Nitrile	2400–2200	4.2–4.6
C≡C—	Alkyne	2260–2100	4.4–4.8
COOR	Ester	1750–1700	5.7–5.9
COOH	Carboxylic acid	1740–1670	5.7–6.0
C=O	Aldehydes and ketones	1740–1660	5.7–6.0
$CONH_2$	Amides	1720–1640	5.8–6.1
C=C—	Alkene	1670–1610	6.0–6.2
ϕ—O—R	Aromatic	1300–1180	7.7–8.5
R—O—R	Aliphatic	1160–1060	8.6–9.4

* طريقة الكشف الكيفي: نأخذ المادة وندخلها إلى الجهاز فتعطي مجموعة قمم نأخذ منها كل قمة في الطيف ونقرأها وكل قمة تكشف عن زمرة وظيفية معينة، مثلاً: عندما تكون القراءة عند 2200 - 2400 هي الزمرة الوظيفية C≡N.

5. طريقة الرنين النووي المغناطيسي (NMR) Nuclear Magnetic Resonance

يعتمد مبدأ هذه الطريقة على امتصاص نويات الذرات المكونة لجزيئات المادة لأشعة الراديو حيث ينتج عن هذا الامتصاص تغير في اتجاه الدوران المغزلي لنويات ذرات الجزيئات الماصة. وتستخدم في التحليل الكيفي والتركيبي للمركبات العضوية.

ثانياً: طرائق التألق (الإصدار) الطيفي

تعتمد هذه الطرائق على إثارة ذرات أو جزيئات المادة بواسطة الطاقة الإشعاعية أو الحرارية أو الكهربائية ومن ثم قياس شدة الأشعة المنبعثة (الإشارة التحليلية المعتمدة) من تلك الذرات أو الجزيئات المثارة نتيجة رجوعها إلى حالة الاستقرار. ومن أهم هذه الطرائق:

1. مطيافية التألق الجزيئي

في هذه الطريقة يتم إثارة جزيئات المادة في المحلول عن طريق تعريضها لحزمة من الأشعة المرئية أو فوق البنفسجية. قياس شدة الأشعة (التألق) المنبعثة من الجزيئات المثارة خلال $10^{-9} - 10^{-12}$ من الثانية بعد عملية الإثارة وعملية انبعاث الأشعة أطول من 10^{-9} من الثانية فإن الطريقة تسمى طريقة الوميض الجزيئي للطيف وستوضح الفرق بين الطريقتين فيما بعد.

2. طريقة الانبعاث الذري الكهربائي للطيف

أساس هذه الطريقة يعتمد على قياس في المجال المرئي أو فوق البنفسجي المنبعثة من ذرات المادة الموجودة في الحالة الغازية والمثارة بواسطة الطاقة الكهربائية أي تستخدم الطاقة الكهربائية لتحويل المادة إلى ذرات حرة وبعد ذلك تستخدم لإثارة هذه الذرات الغازية.

3. طريقة الانبعاث الذري اللهبي للطيف

في هذه الطريقة نستخدم اللهب كوسيلة لتحويل العينة إلى ذرات في الحالة الغازية ومن ثم إثارة هذه الذرات بدلاً من الطاقة الكهربائية.

4. طريقة التألق الذري للأشعة السينية X-ray fluorescene Spectrometry

تعتمد هذه الطريقة على إثارة ذرات المادة عن طريق تسليط حزمة من الأشعة السينية نتيجة لذلك يحدث انتقال لالكترونات الطبقات الداخلية بين مستويات الطاقة الالكترونية للذرة وذلك لأن طاقة

الأشعة السينية أعلى من طاقة الأشعة المرئية أو فوق البنفسجية. بعد إثارة ذرات المادة تفقد طاقتها المكتسبة على شكل أشعة سينية وتعود إلى حالة الاستقرار. قياس شدة الأشعة السينية المنبعثة يعبر عن تركيز المادة المثارة كما أن طول موجتها يعطي فكرة عن هوية المادة. (تستخدم هذه التقنية في الكشف الكمي والكيفي).

ثانياً: التحليل الكهركيميائي

يقوم على إثارة تفاعل كيميائي ما وتسجيل ظاهرة فيزيائية (ناقلية، كمون، تيار) ملازمة لجريان هذا التفاعل وربطها بتركيب المادة وبالتالي فإن إثارة أي تفاعل كهركيميائي (عملية مسروية) شرط أساسي لتوليد الإشارة التحليلية التي ستتعلق بتركيز المادة المدروسة.

* سؤال امتحاني: ما هي الإشارة التحليلية حسب التقنية:
A , I , pH , I , L , E
(امتصاص، إصدار [ضوء] — إذا وجد في العنوان كلمة (طيف) أو (طاقة)) ؛ (تيار، ناقلية، كمون كهربائية — إذا وجد في العنوان كلمة (كهرباء))

طرائق التحليل الكهركيميائي

1. الطريقة الكمونية Potentiometry

طريقة تحليلية كمية تعتمد على قياس كمون المسرى العامل عند التوازن وإيجاد العلاقة بين الكمون وتركيز المادة المدروسة وهنا الإشارة التحليلية المعتمدة هي الكمون (E) ومرتبطة بعلاقة رياضية مع التركيز.

2. طريقة البولاروغرافيا Polarograph

تقاس كمية التيار الكهربائي (الإشارة التحليلية المعتمدة) حيث تتناسب بشكل طردي مع تركيز المادة التي ترجع أو تتأكسد في تفاعل كهروكيميائي.

3. المقاومة الكهربائية Conductimetry

يتم في هذه الطريقة قياس ناقلية المحلول للتيار الكهربائي (الإشارة التحليلية المعتمدة) حيث تتناسب طرداً مع تركيز المادة المدروسة.

* ملاحظة: الامتصاصية أيضاً والإصدار تتناسب طرداً مع التركيز.

ثالثاً التحليل الكروماتوغرافي

* سؤال امتحاني: لدينا مادتين ومادة تركيزها 0.1 والثانية تركيزها 0.2، سجلت الامتصاصيات فكانت 0.4 و 0.5
الحل: الامتصاصية القليلة يكون تركيزها قليل والامتصاصية العالية يكون تركيزها عالي، لأن $A \sim C$ و $I \sim C$.

يقسم إلى:

- ❖ كروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء (HPLC)
- ❖ كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (TLC) Thin layer Chromatography
- ❖ كروماتوغرافيا الغازية (GC) Gas Chromatography

❖ كروماتوغرافيا التبادل الأيوني Ion-exchange Chromatography

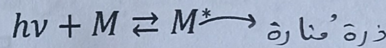
❖ كروماتوغرافيا الامتزاز Adsorption Chromatography

« المحاضرة الثانية »

الامتصاص والإصدار:

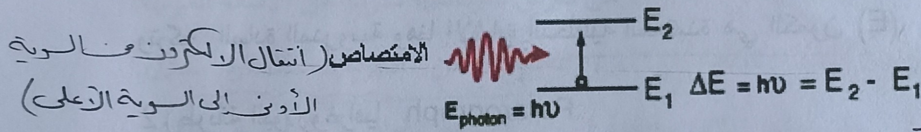
✓ كيف تحدث امتصاص أو إصدار الأشعة بواسطة الذرات أو الجزيئات؟

عند تسليط حزمة من الأشعة فوق البنفسجية أو المرئية على المادة (ذرة أو جزيء)، فإن جزء من الطاقة ينتقل إلى الذرة وتصبح الذرة في حالة غير مستقرة

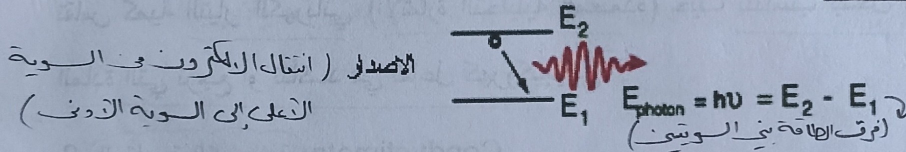


$$h\nu + M \rightleftarrows M^*$$ ← ذرة مُثارة

فإن هناك احتمالاً بأن جزءاً من طاقة الأشعة قد ينتقل إلى المادة طبقاً للتفاعل التالي:



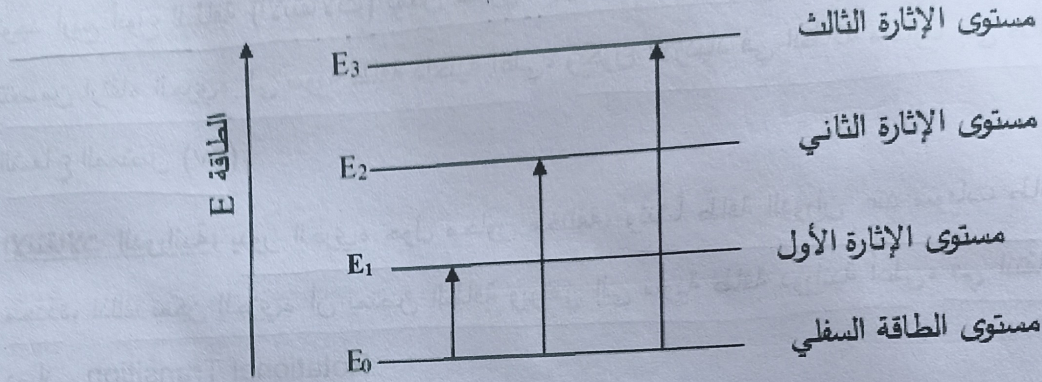
الامتصاص ≠ الإصدار



ترمز M للمادة ذرة كانت أو جزيئاً في حالة الاستقرار ground state بينما ترمز M^* للمادة في حالة الإثارة excited state. وفي الظروف العادية توجد الكترونات ذرة أو جزيء المادة في مستوى الطاقة السفلي ground state level، وهو المستوى الذي تكون فيه الذرة أو الجزيء في حالة ثابتة ولكن عندما تمتص هذه الذرة أو الجزيء جزءاً من الطاقة فإن الإلكترون الموجود في مستوى الطاقة السفلي يكتسب طاقة وبالتالي ينتقل إلى مستوى طاقة أعلى وتكون الذرة أو الجزيء في حالة إثارة excited atom or molecule وتسمى هذه العملية بعملية الإثارة excitation process. من هنا نرى أن كل عملية امتصاص لابد أن تكون مصحوبة بعملية إثارة. ويلاحظ في الشكل أن الإلكترون قد ينتقل من مستوى الطاقة السفلي E_0 إلى مستوى الطاقة الأعلى E_1 أو E_2 أو E_3 ..... حسب كمية الطاقة الممتصة أو بمعنى آخر حسب كمية الطاقة المتوفرة للذرة حيث

(التعريف)

E ترمز لمستوى الطاقة الالكتروني وعملية انتقال الإلكترون من مستوى طاقة إلى آخر تسمى انتقال إلكتروني electronic transition.



لنفرض أن ذرة مادة ما امتصت كمية معينة من الطاقة ونتيجة لذلك انتقل الإلكترون الموجود في المستوى السفلي E_o إلى مستوى الطاقة E_1 مثلاً فإنه يمكن حساب كمية الطاقة الممتصة ΔE بواسطة الذرة كما يلي $\Delta E = E_1 - E_0$.

أي أن الطاقة الممتصة تساوي الفرق بين مستويي الطاقة اللذين حصل بينهما الانتقال الإلكتروني وتسمى جهد الإثارة excitation potential من E_o إلى E_1 .

بالنسبة للجزيء فإنه بالإضافة إلى مستويات الطاقة الالكترونية يوجد كذلك مستويات طاقة اهتزازية Vibrational energy levels ومستويات طاقة دورانية Rotational energy levels وفي كل مستوي طاقة الكتروني ($E_0, E_1, ...$) يوجد عدة مستويات طاقة اهتزازية ($v_0, v_1, ...$) وكل مستوى طاقة اهتزازي يحتوي على عدة مستويات طاقة دورانية ($r_0, r_1,......$) أي أن الإلكترون قد ينتقل من مستوى طاقة اهتزازي أو دوراني إلى مستوى طاقة اهتزازي أو دوراني آخر وذلك ضمن المستوى الالكتروني الواحد كما هم موضح بـ ΔE في الشكل التالي:

لكن إذا كانت الطاقة الممتصة بواسطة الجزيء أعلى فإن الإلكترون سوف ينتقل إلى مستوى طاقة إلكتروني أعلى (من E_0 إلى E_1) هذا الانتقال الإلكتروني يكون مصحوباً بتغير اهتزازي بالإضافة إلى تغير دوراني فمثلاً في الشكل نلاحظ أن $\Delta E_1, \Delta E_2, \Delta E_3$ كلاً منها تمثل انتقالاً الكترونياً بين مستويي الطاقة الإلكترونية E_0, E_1 للجزيء لكنها تختلف في مدى التغيرات الاهتزازية والدورانية المصاحبة.

أنواع الطاقة (الانتقالات) في الجزيئات:

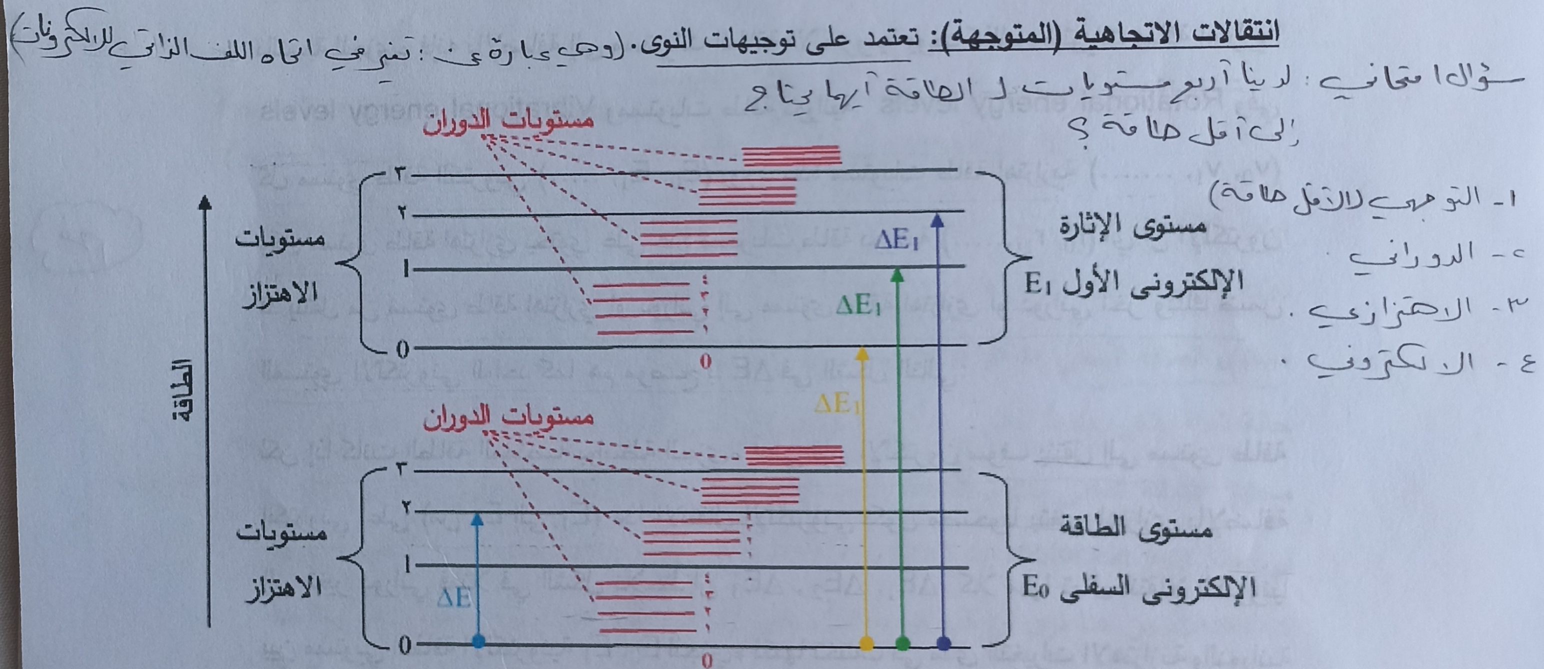
توجد أربع أنواع للطاقة (الانتقالات) يمكن للجزيء بوساطتها أن يمتص شعاع الطاقة، جميعها تتضمن ارتقاء الجزيء إلى سوية طاقة داخلية أعلى، ويكون الازدياد في الطاقة مساوياً إلى طاقة الشعاع الممتص ($h\nu$).

الانتقالات الدورانية: يدور الجزيء حول محاور مختلفة، وتنشأ طاقة الدوران عند سويات طاقة محددة، لذلك يمكن للجزيء أن يمتص الطاقة ويرتقي إلى سوية طاقة دورانية أعلى، في انتقال دوراني Rotational Transition

الانتقالات الاهتزازية: تهتز الذرات أو مجموعات من الذرات ضمن الجزيء كل واحدة بالنسبة للأخرى، تظهر طاقة هذا الاهتزاز عند سويات مكممة محددة. إذاً يمتص الجزيء كمية منفصلة من الطاقة ويرتقي إلى سوية طاقة اهتزازية أعلى، في انتقال اهتزازي Vibrational Transition

الانتقالات الاكترونية: ترتقي إلكترونات الجزيء إلى سوية طاقة إلكترونية أعلى، موافق لانتقال إلكتروني Electronic Transition

انتقالات الاتجاهية (المتوجهة): تعتمد على توجيهات النوى. (وهي عبارة عن: تغير في اتجاه اللف الذاتي للالكترونات)



The spectrum الطيف

كل مادة تمتص أو تبعث أشعة عند جزء معين من الطيف الإلكترومغناطيسي (هذا الجزء يختلف حسب المادة)، وتختلف شدة الأشعة الممتصة أو المنبعثة باختلاف طول الموجة. يعرف الطيف: بأنه العلاقة بين شدة الأشعة intensity الممتصة أو المنبعثة من المادة وطول موجة تلك الأشعة.

وبالتالي يعرف طيف الامتصاص (Absorption Spectrum) للمادة:

هو ذلك الجزء من الطيف الكهرطيسي الذي تمتص عنده المادة الأشعة الساقطة عليها عند أطوال الموجات المختلفة ويختلف طيف الامتصاص حسب نوع المادة وتركيزها. $A= f(\lambda)$

كم مية موجودة — ارتفاع المادة

طيف الاصدار (Emission Spectrum) للمادة:

هو ذلك الجزء من الطيف الكهرطيسي الذي تصدر عنده أشعتها ويتعلق بطول الموجة ونوع المادة وتركيزها. $I= f(\lambda)$

مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (مطيافية الامتصاص الجزيئي):

Molecular UV–Vis Absoption Spectrometry

طريقة تحليلية طيفية كمية وكيفية تقوم على تسجيل طيف الامتصاص الجزيئي للمادة الفعالة طيفياً ضمن مجال (UV–VIS) وإيجاد العلاقة بين شدته وتركيز المادة الفعالة من خلال قانون بيير لامبرت.

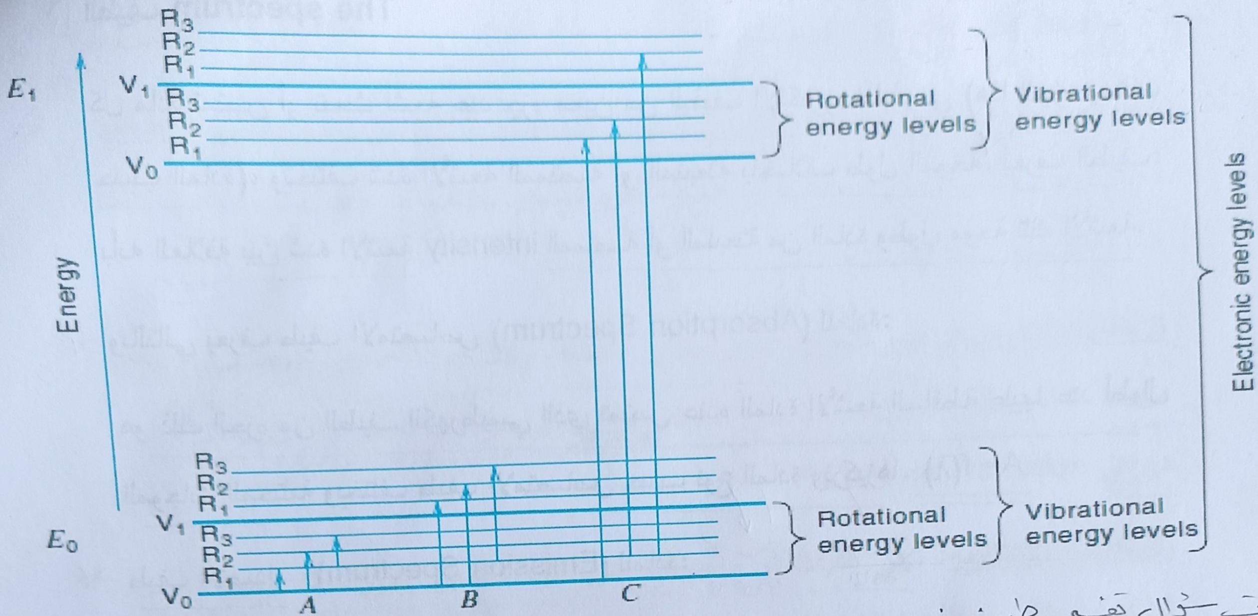
* المقصود بـ المادة الفعالة طيفياً: أي المادة لديها القدرة على امتصاص الضوء.

ما هو طيف الامتصاص الجزيئي؟

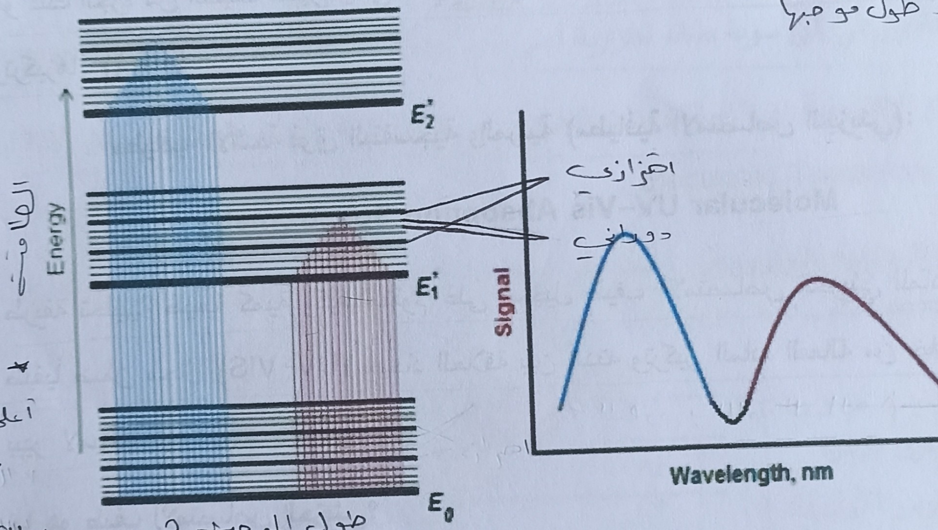
هي طيوف ناتجة عن انتقالات الكترونية بين السويات الطاقية (نتيجة امتصاص المادة للأشعة أي إثارتها) والتي تكون مصحوبة بانتقالات اهتزازية ودورانية لذلك يكون الطيف الجزيئي على شكل عصابة امتصاص عريضة) وكلما كان المركب الكيميائي معقداً كان الطيف أكثر تعقيد.

ع الجواب: لأن الانتقالات الحاصلة 3 انتقالات اهتزازي ودوراني والأساسي هو الالكتروني، أي الالكتروني يتخلله اهتزاز ودوران.

Scanned with ACE Scanner



* إذا أتى سؤال تفسير طيف:
دائماً أول قمة تكون طول موجتها أقل وطاقتها أعلى.



* الأحمر: طول موجة أعلى وطاقة أقل، $E_0 \rightarrow E_1$
* الأزرق: طول موجة أقل وطاقة أعلى $E_0 \rightarrow E_2$

مخطط سوية الطاقة الذي يوضح تغيرات الطاقة المصحوبة بامتصاص الاشعاع الكهرطيسي:

A–انتقالات دورانية (المنطقة ماتحت الحمراء البعيدة).

B–انتقالات اهتزازية–دورانية (المنطقة ماتحت الحمراء القريبة).

C– انتقالات إلكترونية–اهتزازية–دورانية (المنطقتين المرئية ومافوق البنفسجية).

E_0– السوية الإلكترونية الأرضية، E_1– السوية الإلكترونية المهيجة الأولى.

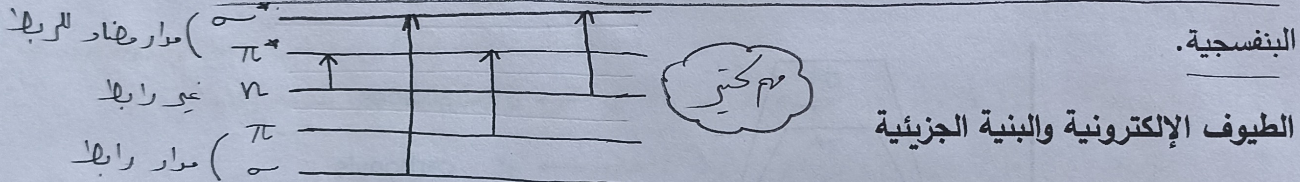
تصنف الإلكترونات في الجزيء إلى أربعة نماذج مختلفة:

1. إلكترونات الطبقات الداخلية التي لا تدخل في الارتباط. تملك هذه الإلكترونات طاقات تهييج عالية جداً ولا تساهم بالامتصاص في المنطقتين المرئية وفوق البنفسجية.

2. إلكترونات الرابطة الأحادية المشتركة (σ أو إلكترونات سيغما). تملك هذه الإلكترونات أيضاً طاقة تهييج عالية أكثر وبالتالي لا تساهم بامتصاص الشعاع المرئي وفوق البنفسجي (روابط أحادية التكافؤ في الكربوهيدرات المشبعة $-CH_2-CH_2-$).

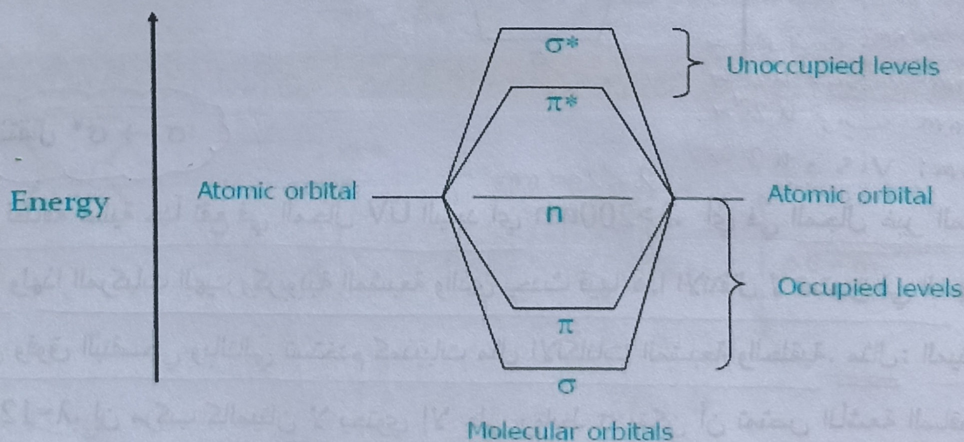
3. إلكترونات الطبقة الخارجية المتزاوجة غير المرتبطة (إلكترونات n) ومثال ذلك الإلكترونات في الآزوت N والأكسجين O، والكبريت S والهالوجينات. هذه الإلكترونات منجذبة بشكل اقل إحكاماً من إلكترونات‑σ ويمكن تهييجها بالشعاع المرئي أو فوق البنفسجي.

4. إلكترونات في مدارات π، مثلاً في الروابط الثنائية والثلاثية. وهذه الإلكترونات تهيج بسهولة أكثر من غيرها وهي المسؤولة عن معظم الطيوف الإلكترونية في المنطقتين المرئية وفوق البنفسجية.

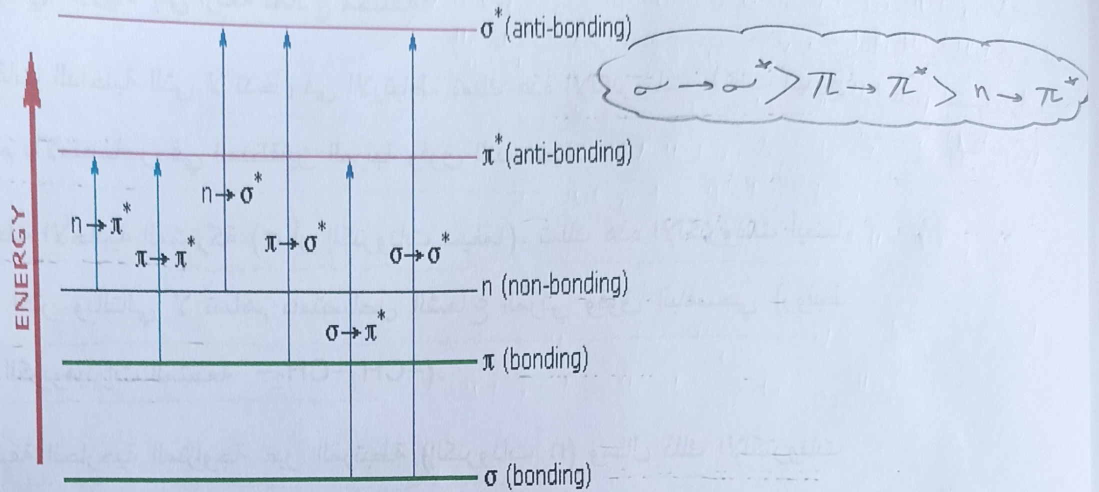


الطيوف الإلكترونية والبنية الجزيئية

إن الانتقالات الإلكترونية التي تحدث في المنطقتين المرئية وما فوق البنفسجية من الطيف هي نتيجة لامتصاص شعاع الطاقة من قبل أنواع خاصة من الروابط والزمر الوظيفية ضمن الجزيء.

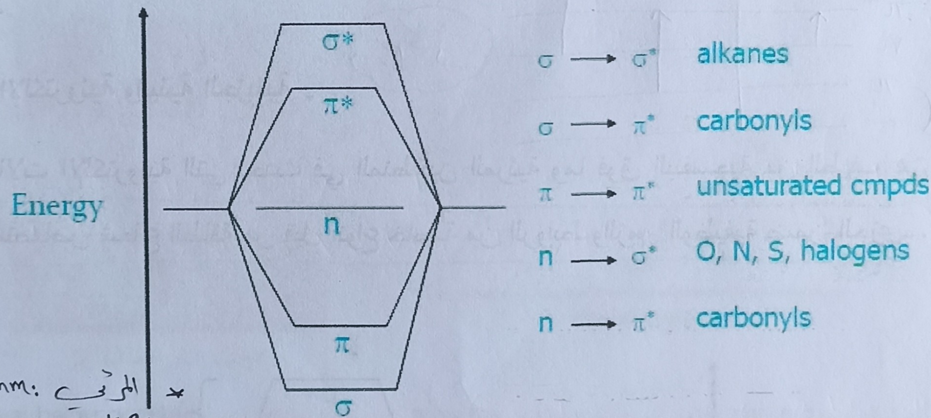


Graphical Representation of Electronic Transitions



أنواع الانتقالات:

Types of Electronic Transitions

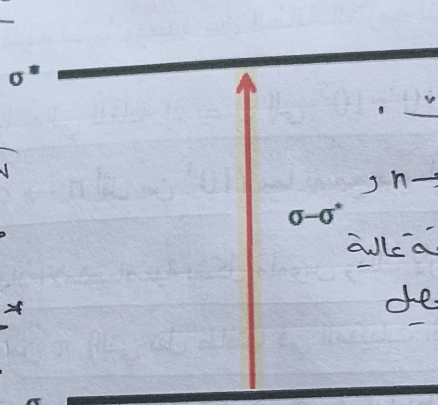


1. الانتقال σ → σ*:

يحتاج لطاقة عالية جداً تقع في المجال UV البعيد أي ~~λ>200nm~~ λ<200 nm. أي في المجال غير المفيد تحليلياً ولهذا المركبات الهيدروكربونية المشبعة والذي يحدث فيها هذا الانتقال لا تمتص في المجال المرئي وفوق البنفسجي وبالتالي تستخدم كمذيبات مثل الالكانات المشبعة والحلقية. مثال: الميتان، ايتان، بروبان. λ=120nm. إن مركب كالميتان لا يحتوي إلا على روابط σ يمكن أن تمتص الأشعة الساقطة عليه إن كانت مناسبة لانتقال الالكترون من الانتقال σ → σ* وهو يتطلب طاقة عالية جداً

* الهكسان C_6H_{12}: روابطه أحادية لا يساهم في تشكيل الطيف، هل وجوده كمذيب يؤثر على الطيف؟ لا.
* علل: يمكن استخدام الميتان كمذيب؟ لأن كل روابطه أحادية وانتقاله σ → σ* وتحت الـ 200.

تقترب من طاقة تكسر الجزيء إذ إن طاقة أعلى بقليل من طاقة الانتقال $\sigma \rightarrow \sigma^*$ تكون كافية لتكسر الروابط.



الانتقال $\sigma \rightarrow \sigma^*$ يؤدي إلى عدد من المشاكل منها:

1- طاقة عالية قد تسبب تكسر المركب.

2- طاقة عالية تقع في منطقة الأشعة فوق البنفسجية المفرغة وعندها كل مركبات الهواء تمتص الأشعة.

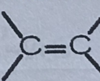
3- جميع أنواع المذيبات تحتوي على روابط من نوع σ وبالتالي لا يمكن تخفيف العينة وهذه المذيبات تحتوي على انتقالات وهذا يؤدي إلى حدوث تداخلات.

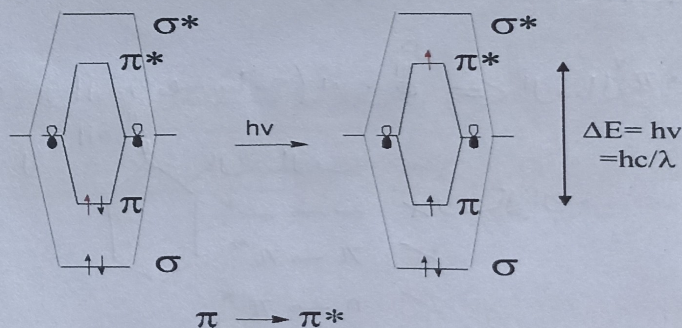
2. الانتقال $\pi \rightarrow \pi^*$:

يحتاج إلى طاقة في مجال الأشعة البنفسجية البعيد وهو الانتقال الأكثر حدوثاً والذي يولد لنا طيوفاً جزيئية قابلة للاستخدام التحليلي. مثال: الايتلين.

UV Spectroscopy: Organic Chromophores

Alkenes





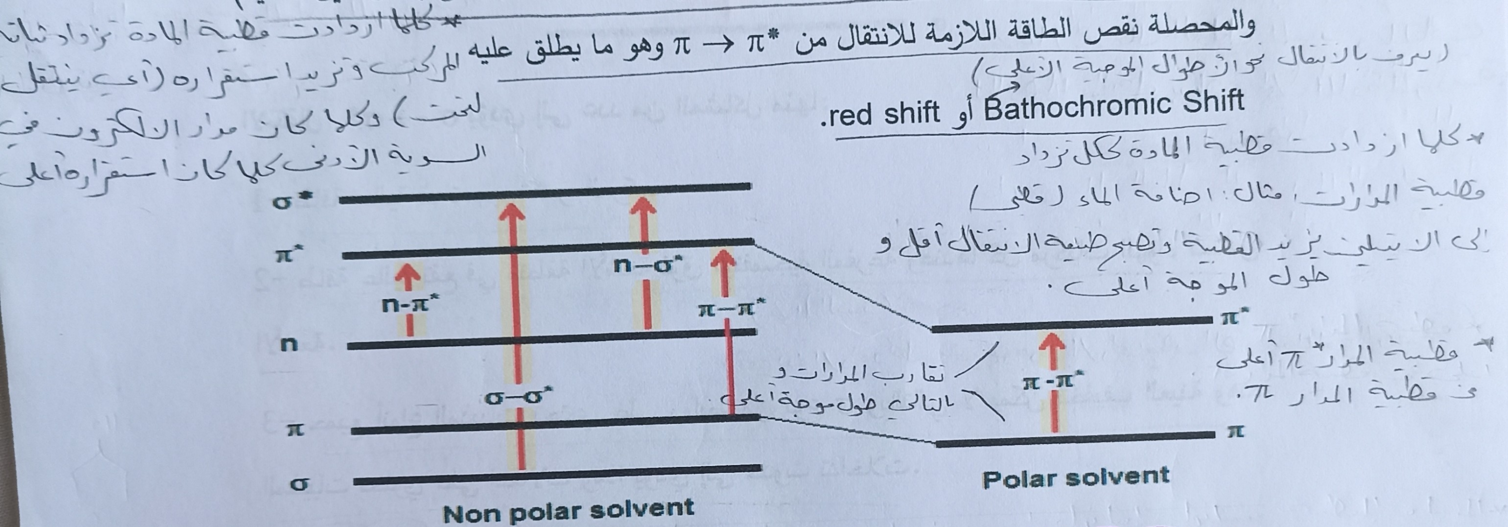
Example: ethylene absorbs at λ_{max} =175 nm ε= 10,000 (intense band)

الخصائص التي تتميز الانتقالات $\pi \to \pi^*$:

1- الطاقة اللازمة للانتقال قليلة نسبياً وبعيدة عن الطاقة اللازمة لتكسير المركب.

2- معامل الامتصاصية لها عالي للغاية إذ يصل إلى 10^3-10^5 (مقارنة بالانتقال $n \to \pi^*$ أقل من 10^2 و الانتقال $n \to \sigma^*$ أقل من 10^3) مما يسمح بحساسية عالية.

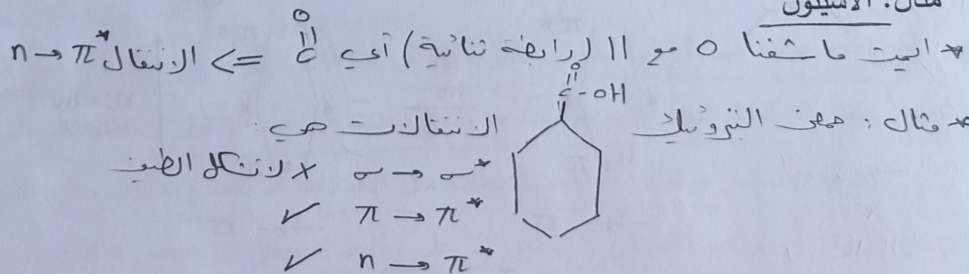
3- في المذيبات القطبية تزداد الامتصاصية بشكل ملموس وذلك لأن π^* أكثر قطبية (تقل طاقتها أكثر في المذيبات القطبية) من π (التي تقل طاقتها في المذيبات القطبية لكن بشكل قليل للغاية) والمحصلة نقص الطاقة اللازمة للانتقال من $\pi \to \pi^*$ وهو ما يطلق عليه Bathochromic Shift أو red shift.



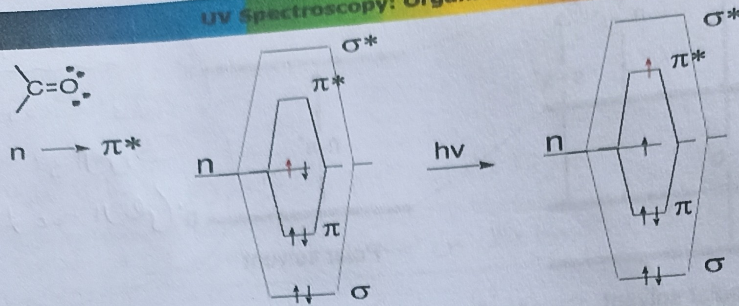
3. الانتقال $n \to \pi^*$:

بالرغم من أنه لا يحتاج إلى طاقة عالية بسبب قربه إلا أنه انتقال غير مسموح بسبب وقوع المدارين n و π^* في مستويين متعامدين. يتم عند طول موجة $\lambda \leq$ 280nm أي في المجال فوق البنفسجي القريب والمرئي وتمتاز بهذا الانتقال مركبات الحاوية على زمر الكربونيل والنتريل.

مثال: الأسيتون



UV Spectroscopy: Organic Chromophores

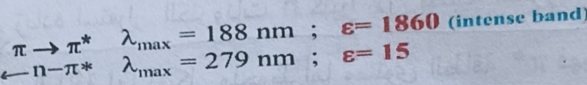


* المذيبات القطبية: ميثانول - ايثانول - ماء - أسيتون - أسيتونتريل.

* المذيبات غير القطبية: هكسان - حلقي الهكسان - بنزن - كلوروفورم - رابع كلور الكربون - البوتان - التولوين ← CH_3 (حلقة)

جميع الألكانات غير قطبية

The n–π* transition is at even longer wavelengths (low energy transition) but is not as strong as π–π* transitions. It is said to be **"forbidden."**



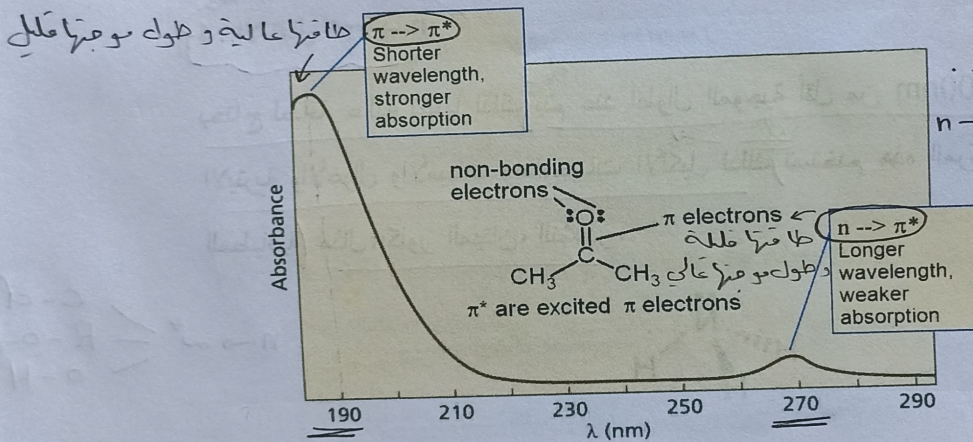
Example:

Acetone: π → π* λ_{max} = 188 nm ; ε= 1860 (intense band)

n–π* λ_{max} = 279 nm ; ε= 15

← شدة الامتصاص له كثير صغيرة لأنه امتصت لطاقة كثير عالية وفرقت المادة لقدرت طالع القمة الصغيرة.

UV/Vis of Acetone



* علل: نشوء قمتين في الأسيتون.
لوجود انتقالين π→π* و n→π*

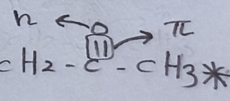
* أي انتقال عائد لـ π→π* و لـ n→π*.
الحل: ⟸

حدوث انتقالات من نوع n →π* لا تتطلب طاقة عالية على الإطلاق ومعامل الامتصاصية لهذا الانتقال يعتبر قليل جداً.

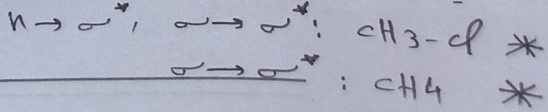
في المذيبات القطبية كالماء فإن الطاقة اللازمة للانتقال n →π* تزداد وهو ما يطلق عليه hypsochromic Shift أو blue shift. مما يقلل من احتمالية الامتصاص.

ملاحظة: أي مركب يحوي على انتقال n فهو إما n→σ* أو n→π* حسب المركب.

* أمثلة:



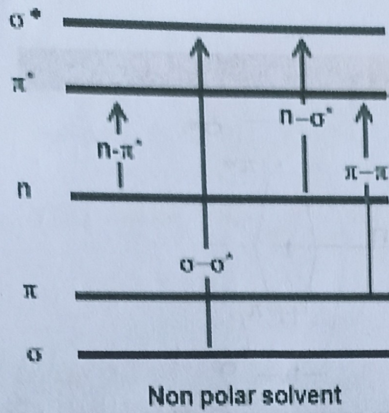
* $CH_3-CH_2-C(=O)-CH_3$ ماهي الانتقالات؟
n→π*, n→σ*, π→π*, σ→σ*



لا يشكل الطيف لأن طاقة انتقاله عالية مرا تصل إلى طاقة تكسر الرابطة.

* CH_3-Cl : σ→σ*, n→σ*
* CH_4 : σ→σ*

Scanned with ACE Scanner

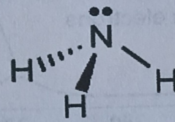


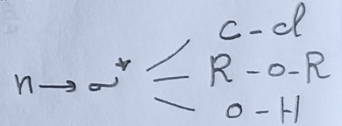
عرف الهيبسوكروميك: هو الفعل الذي يؤدي إلى انزياح طول الموجة نحو الأزرق (أي نحو الأطوال الموجية الأقصر)

في المذيب القطبي يتم زيادة استقرار الكترونات n كثيراً لأن قطبية الكترونات n أعلى ما يمكن وبالتالي ينخفض مستوى الطاقة لها بشكل ملحوظ أما مستوى الطاقة π^* فهو أيضاً قطبي نسبياً وتنخفض طاقته لكن قليلاً (بشكل نسبي) في المذيبات القطبية وبالتالي فإن النتيجة النهائية تبقى زيادة في الطاقة أو نقص الطول الموجي وضعف الامتصاص.

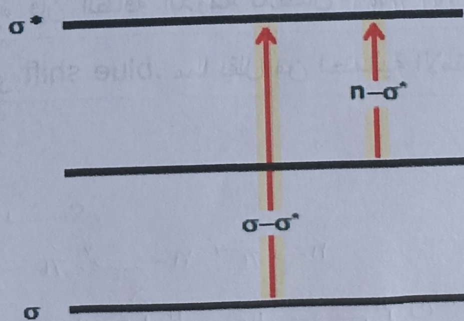
4. الانتقال $n\rightarrow \sigma^*$:

يحتاج لطاقة عالية نسبياً لذلك يتم عند أطوال الموجية أقل من 200nm وهو مميز للمركبات الايترية والأغوال والأمينات وهالوجينات الألكيل لذلك تستخدم هذه المركبات كمذيبات في هذه المطيافية. مثال: كلور الميتان، النشادر.





عندما تسقط الأشعة المناسبة على النشادر من الممكن حدوث انتقالات الكترونية من مستويات الطاقة الأقل إلى المستوى الإثارة الأعلى وبالتالي لدينا نوعين من الانتقالات كما هو موضح في الشكل:



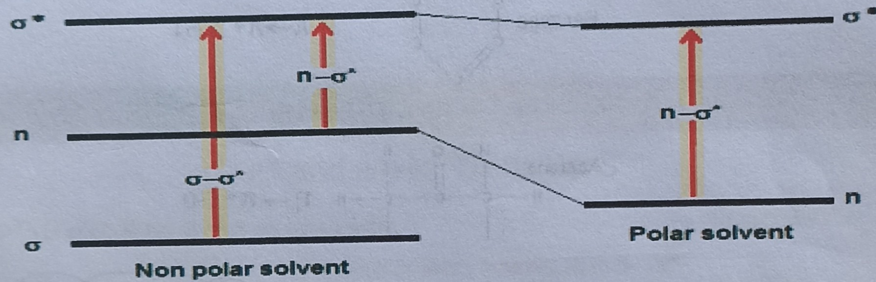
* ماهي الانتقالات المميزة (التي تشكل الطيف) للنشادر؟

لكن كما درسنا سابقاً أن استخدام الانتقال $\sigma \rightarrow \sigma^*$ من نوع لا يمكن دراسته لذلك نناقش النوع الآخر من الانتقالات وهو الانتقال $n \rightarrow \sigma^*$ لكن على الرغم من الطاقة القليلة (احتمال حدوث تكسر للروابط ضعيف) التي يحتاجها هذا الانتقال إلا أنه يعاني من المشكلات الآتية:

* لو كان مركب النشادر أضيف له مذيب الماء ما تأثير مذيب الماء على النشادر؟

الحل:

في المذيبات القطبية كالماء فإن الطاقة اللازمة للانتقال $n \rightarrow \sigma^*$ تزداد وهو ما يطلق عليه hypsochromic Shift أو blue shift. مما يقلل من احتمالية الامتصاص. لأن في المذيب القطبي يتم زيادة استقرار الكترونات n لأن قطبيتها أعلى ما يمكن وبالتالي ينخفض مستوى الطاقة لها بشكل ملحوظ أما مستوى الطاقة σ^* فهو أيضاً قطبي نسبياً وتنخفض طاقته قليلاً في المذيبات القطبية لكن النتيجة النهائية تبقى زيادة في الطاقة أو نقص في الطول الموجي وضعف الامتصاص. ومعامل الامتصاص لانتقالات $n \rightarrow \sigma^*$ قليل نسبياً.



This limits the transitions that can be observed:

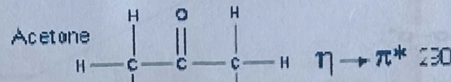
$\sigma \rightarrow \sigma^*$	alkanes	150 nm		
$\sigma \rightarrow \pi^*$	carbonyls	170 nm		
$\pi \rightarrow \pi^*$	unsaturated cmpds.	180 nm	√ - if conjugated!	
$n \rightarrow \sigma^*$	O, N, S, halogens	190 nm		
$n \rightarrow \pi^*$	carbonyls	300 nm	√	

ليس للحفظ

Scanned with ACE Scanner

Examples of Transitions and resulting λmax

Molecule	Transition	λ_{max} (nm)
Ethane	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	135
Methanol	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	150
	$n \rightarrow \sigma^*$	183
Ethylene	$\pi \rightarrow \pi^*$	175
Benzene	$\pi \rightarrow \pi^*$	254
Acetone	$n \rightarrow \pi^*$	290



* كلما ازداد عدد الروابط المضاعفة يزداد طول الموجة

« المحاضرة الثالثة »

العوامل المؤثرة على الامتصاص

1- حاملات اللون chromophore:

يطلق على المجموعة الوظيفية المسؤولة عن الامتصاص في الجزيء اسم كرموفور أي (هي التي تعطي اللون للمركب بسبب امتصاصها للأشعة المرئية أو ما فوق البنفسجية). وهي المجموعات الحاوية على الكترونات π وn (أو π كلاهما).

عصابات الامتصاص الالكترونية من أجل كروموفورات نموذجية:

* أي مادة لا تحتوي على كروموفور لا تمتص الضوء.
* امتصاص الضوء يجب أن يتم بالمجال UV/Vis